

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-017654

(43)Date of publication of application : 26.01.1993

(51)Int.Cl.

C08L 33/06
C08L 51/00
// C08F285/00

(21)Application number : 03-170043

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 10.07.1991

(72)Inventor : AOYAMA TAIZO
HOSOKAWA KENJI
NAGATA MASAO
HASEGAWA TOSHIHIKO

(54) HIGH-IMPACT METHACRYLIC RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a compsn. which has a good processability and is molded into an article excellent in weatherability, gloss, clarity, and impact resistance.

CONSTITUTION: The first-layer copolymer having a glass transition point of 0-40° C is prepd. by copolymerizing a monomer component consisting of 100wt.% the sum of an alkyl (meth)acrylate and an arom. hydrocarbon and 0.01-5wt.% graft monomer. A multilayered graft copolymer is prepd. by copolymerizing 20-80 pts.wt. the second-layer monomer component contg. an alkyl acrylate, an arom. hydrocarbon, etc., in the presence of 3-40 pts.wt. the first-layer copolymer to form a bilayer-structure rubberlike polymer until the conversion reaches 75-94% and then adding continuously 15-50 pts.wt. graft monomer component consisting of an alkyl (meth)acrylate and other copolymerizable monomers. 1-70wt.% the multilayered graft copolymer is compounded with 99-30wt.% methacrylic resin consisting mainly of an alkyl methacrylate, thus giving the objective compsn.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-17654

(43)公開日 平成5年(1993)1月26日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 33/06	L J C	7242-4 J		
51/00	L K S	7142-4 J		
// C 0 8 F 285/00	M Q X	7142-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平3-170043

(22)出願日 平成3年(1991)7月10日

(71)出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72)発明者 青山 泰三

兵庫県高砂市西畑四丁目13-10

(72)発明者 細川 健司

兵庫県高砂市高砂町沖浜町2-63

(72)発明者 永田 巨雄

兵庫県加古川市野口町長砂1080

(72)発明者 長谷川 俊彦

兵庫県加古郡播磨町北本荘6-3-23

(74)代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

(54)【発明の名称】 耐衝撃性メタクリル樹脂組成物

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 加工性が良好で、耐候性、光沢、透明性および耐衝撃性に優れた成形品を与えるメタクリル樹脂組成物を提供する。

【構成】 (メタ)アクリル酸アルキルエステルおよび芳香族炭化水素100重量%に対してグラフト結合性単量体0.01~5重量%からなる第1層単量体成分3~40重量部を重合してえられるガラス転移温度が0~40℃である第一層共重合体の存在下に、アクリル酸アルキルエステル、芳香族炭化水素等20~80重量部の重合を開始して2層構造ゴム状重合体を重合し、該第2層単量体成分の重合転化率が75~94重量%に達したときに、(メタ)アクリル酸アルキルエステルおよびこれらと共重合可能な単量体からなるグラフト単量体成分15~50重量部を連続添加してえた多層構造グラフト共重合体(A)1~70重量%、メタクリル酸アルキルエステルを主成分とするメタクリル樹脂(B)99~30重量%からなる耐衝撃性メタクリル樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルキル基の炭素数が1～4のメタクリル酸アルキルエステルおよび芳香族炭化水素の少なくとも1種70～40重量%、アルキル基の炭素数が1～12のアクリル酸アルキルエステル30～60重量%ならびにこれら単量体成分100重量%に対してグラフト結合性単量体0.01～5重量%からなる第1層単量体成分①3～40重量部を重合してえられるガラス転移温度が0～40℃である第1層共重合体の存在下に、アルキル基の炭素数が1～12のアクリル酸アルキルエステル60～100重量%、芳香族炭化水素40～0重量%およびこれら単量体成分100重量%に対してグラフト結合性単量体0.01～5重量%および架橋性単量体0～5重量%からなり、これらのみで重合せしめるとガラス転移温度が0℃以下である第2層単量体成分②20～80重量部の重合を開始して2層構造ゴム状重合体を重合し、該第2層単量体成分②の重合転化率が75～94重量%に達したときに、未反応の該第2層単量体成分②の存在下に、アルキル基の炭素数が1～4であるメタクリル酸アルキルエステル70～100重量%、アルキル基の炭素数が1～12であるアクリル酸アルキルエステル30～0重量%およびこれらと共重合可能な単量体0～20重量%からなり、これらのみで重合せしめるとガラス転移温度が40℃以上であるグラフト単量体成分③15～50重量部の連続添加を開始し、総量が100重量部になるようにグラフト重合し、重合終了時の重合転化率が総量100重量部に対して97重量%以上になるようにしてえられる多層構造グラフト共重合体(A) 1～70重量%、アルキル基の炭素数が1～4のメタクリル酸アルキルエステル70～100重量%およびこれと共重合可能な単量体30～0重量%からなるメタクリル樹脂(B) 99～30重量%からなる耐衝撃性メタクリル樹脂組成物。

【請求項2】 第2層単量体成分②が、アルキル基の炭素数が1～12のアクリル酸アルキルエステル70～90重量%、芳香族炭化水素30～10重量%およびこれら単量体成分100重量%に対してグラフト結合性単量体0.01～5重量%および架橋性単量体0～5重量%からなる請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 第2層単量体成分②の重合転化率が80～92重量%に達したときに、グラフト単量体成分③15～50重量部の連続添加を開始し、総量が100重量部になるようにグラフト重合する請求項1記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐候性、光沢、透明性、耐衝撃性および加工性に優れたメタクリル樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】メタクリル樹脂は、優れた耐候性、光沢および透明性を有しているが、耐衝撃性が低いという欠点を有しており、使用範囲が限られている。

【0003】メタクリル樹脂の優れた耐候性を保持したまま耐衝撃性を付与する方法として、種々の多層構造を有するグラフト共重合体を混合する方法が提案されているが、いまだ満足な物性を有するものはえられていない。以下にその代表的な方法(a)、(b)、(c)について、概要と問題点を示す。

【0004】なお、以下に述べる耐候性、光沢、透明性、耐衝撃性、加工性は、メタクリル樹脂単独あるいはメタクリル樹脂にグラフト共重合体を混合してえられるメタクリル樹脂組成物に関する特性を示している。

【0005】(a)メタクリル樹脂の優れた耐候性を保持したまま耐衝撃性を付与するために、耐候性の優れたアクリル酸アルキルエステルを主成分とし、ガラス転移温度が室温以下であるゴム状重合体に、ガラス転移温度が室温以上であり、比較的硬質な重合体の構成単位になりうるメタクリル酸アルキルエステルなどの単量体成分（以下、硬質単量体成分という）をグラフト重合させたゴム状重合体—硬質重合体の2層構造を有するグラフト共重合体を混合することが提案されている（米国特許第3808180号明細書、同第3843753号明細書）。

【0006】しかし、このばあい、耐衝撃性は改良されるが、メタクリル樹脂本来の優れた光沢および透明性、とくに低・高温での透明性が損なわれ、必ずしも満足できる物性のものはえられていない。

【0007】(b)(a)法の欠点を改良するため、メタクリル酸アルキルエステルなどの硬質単量体成分を70～100%（重量%、以下同様）含む硬質重合体の外殻にアクリル酸アルキルエステルを主成分とするゴム状重合体を形成させ、さらにその外殻にメタクリル酸アルキルエステルなどの硬質単量体成分をグラフト重合させた硬質重合体—ゴム状重合体—硬質重合体の3層構造を有するグラフト共重合体を混合することが提案されている（米国特許第3793402号明細書）。

【0008】この方法では、確かにメタクリル樹脂の優れた光沢および低・高温を含めて優れた透明性を保持したまま耐衝撃性の改良効果がみられるが、ゴム状重合体の芯部に硬質重合体成分を有しているため、耐衝撃性の改良効果が(a)法に較べると不充分である。

【0009】(c)(a)法、(b)法の欠点を改良するため、(b)法の最内層であるメタクリル酸アルキルエステルなどの硬質単量体成分にアクリル酸アルキルエステルを35～45%共重合させることにより、ガラス転移温度を室温に近い半ゴム状とし、さらに1分子中にアクリロイルオキシ基および（または）メタクリロイルオキシ基を2個以上有する架橋性単量体で架橋した半ゴム状重合体を最内層に含有し、その外殻にアクリル酸アルキルエステルを主成分とするゴム状重合体を形成させ、さらにその外殻にメタクリル酸アルキルエステルなどの硬質単量体成分をグラフト重合させた半ゴム状—ゴム状—硬質の3層構造を有するグラフト共重合体を混合する方法が提

案されている(米国特許第4730023号明細書、特開昭62-230841号公報)。

【0010】しかし、この方法では、前記(a)法および(b)法のほば中間の透明性、耐衝撃性を示すのみで、(a)法の耐衝撃性、(b)法の透明性には及ばず、前記2つの方法の欠点を根本的に解決するには至っていない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐候性、光沢、透明性、耐衝撃性および加工性のすべてにおいて優れたメタクリル樹脂組成物をうることを目的になされたものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、メタクリル系樹脂と配合する多層構造グラフト共重合体として、まず特定の2層構造ゴム状重合体を重合すること、さらには該2層構造ゴム状重合体の重合が完結する前に、第2層目の未反応単量体の存在下でグラフト単量体成分の連続添加を開始し、重合させることにより前記課題を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】すなわち、本発明は、アルキル基の炭素数が1~4のメタクリル酸アルキルエステルおよび芳香族炭化水素の少なくとも1種70~40%、アルキル基の炭素数が1~12のアクリル酸アルキルエステル30~60%ならびにこれら単量体成分100%に対してグラフト結合性単量体0.01~5%からなる第1層単量体成分①3~40部

(重量部、以下同様)を重合してえられるガラス転移温度が0~40℃である第1層共重合体の存在下に、アルキル基の炭素数が1~12のアクリル酸アルキルエステル60~100%、芳香族炭化水素40~0%およびこれら単量体成分100%に対してグラフト結合性単量体0.01~5%および架橋性単量体0~5%からなり、これらのみで重合せしめるとガラス転移温度が0℃以下である第2層単量体成分②20~80部の重合を開始して2層構造ゴム状重合体を重合し、該第2層単量体成分②の重合転化率が75~94%に達したときに、未反応の該第2層単量体成分②の存在下に、アルキル基の炭素数が1~4であるメタクリル酸アルキルエステル70~100%、アルキル基の炭素数が1~12であるアクリル酸アルキルエステル30~0%およびこれらと共重合可能な単量体0~20%からなり、これらのみで重合せしめるとガラス転移温度が40℃以上であるグラフト単量体成分③15~50部の連続添加を開始し、総量が100部になるようにグラフト重合し、重合終了時の重合転化率が総量100部に対して97%以上になるようにしてえられる多層構造グラフト共重合体(A)1~70%、アルキル基の炭素数が1~4のメタクリル酸アルキルエステル70~100%およびこれと共重合可能な単量体30~0%からなるメタクリル樹脂(B)99~30%からなる耐衝撃性メタクリル樹脂組成物に関する。

【0014】

【実施例】本発明で使用する多層構造グラフト共重合体(A)は、メタクリル樹脂(B)と混合することにより、従来の技術による耐候性、光沢、透明性を保持したうえで、耐衝撃性および加工性を大幅に改良し、その結果、耐候性、光沢、透明性、耐衝撃性、加工性のすべてにおいて優れたメタクリル系樹脂組成物を与える成分である。

【0015】また、この多層構造グラフト共重合体(A)は、半ゴム状重合体である第1層共重合体上に、ゴム状共重合体となる第2層単量体成分②を重合させたもの(2層構造ゴム状重合体)に、さらに硬質共重合体となるグラフト単量体成分③を重合させたものである。

【0016】前記多層構造グラフト共重合体(A)の最内層である第1層共重合体としては、硬質単量体成分であるアルキル基の炭素数が1~4のメタクリル酸アルキルエステルおよび芳香族炭化水素の少なくとも1種70~40%、好ましくは60~40%と、アルキル基の炭素数が1~12のアクリル酸アルキルエステル30~60%、好ましくは40~60%とからなり、ガラス転移温度が0~40℃、好ましくは0~35℃である半ゴム状重合体を使用され、多層構造グラフト共重合体(A)の最内層(芯部)としてゴム状重合体および硬質重合体の両方の性質を併有することとなり、前記(a)法における光沢、透明性の不足、(b)法における耐衝撃性の不足という問題を改良することができる。組成範囲が前記範囲をはずれて、ガラス転移温度が40℃をこえるばあい、これを芯にする2層構造ゴム状重合体のゴムの性質が減少するため耐衝撃性が低下し、また、0℃未満のばあい、半ゴム状にする効果がなくなり、光沢、透明性が低下するため好ましくない。

【0017】さらに、前記第1層共重合体には、1分子中にアクリロイルオキシ基および(または)メタクリロイルオキシ基を2個以上有する架橋性単量体のとき通常の架橋性単量体ではないグラフト結合性単量体のみをアルキル基の炭素数が1~4のメタクリル酸アルキルエステルおよび芳香族炭化水素の少なくとも1種とアルキル基の炭素数が1~12のアクリル酸アルキルエステルとの合計量に対し0.01~5%、好ましくは0.01~3%使用し、その外殻にアクリル酸アルキルエステルを主成分とするゴム状重合体を形成させるため、第1層の半ゴム状重合体の特性を充分いかしたうえで、第1層と第2層の間の接着性が良好となり、(c)法における光沢、透明性、耐衝撃性の不足という問題を解決することができ、従来の技術では達成できなかった(a)法の耐衝撃性、(b)法の光沢、透明性の両立が可能となる。

【0018】前記アルキル基の炭素数が1~4のメタクリル酸アルキルエステルの代表例としてはメタクリル酸メチル、芳香族炭化水素の代表例としてはスチレン、アルキル基の炭素数が1~12のアクリル酸アルキルエステルの代表例としては、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどがそれぞれあげられる。

【0019】また、前記架橋性単量体とグラフト結合性単量体およびその区別については、米国特許第3808180号明細書、同第3793402号明細書、その他多くの文献に示されており、明確に区別される。

【0020】すなわち、架橋性単量体とは、複数の官能基の反応性が同じものであり、(c)法の最内層に使用されている1分子中にアクリロイルオキシ基および(または)メタクリロイルオキシ基を2個以上有する架橋性単量体、たとえば1,3-ブチレンジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレートなどはこの中に含まれる。架橋性単量体として、その他にはジビニルベンゼンなどが代表例としてあげられる。

【0021】また、グラフト結合性単量体とは、官能基の少なくとも1個の反応性が他の官能基の反応性と異なるものであり、たとえばメタクリル酸アリルエステル、アクリル酸アリルエステル、テレフタル酸ジアリルエステルなどが代表的な例としてあげられる。

【0022】さらに、前記ガラス転移温度とは、たとえばポリマーハンドブック第2版(1975)などに記載のごとくこの分野ではよく知られた物性であり、その測定法についても前記成書に記載されている。

【0023】また、本発明における共重合体のガラス転移温度は、以下の計算式により算出された値が用いられる。

$$1/T_g = W_a/T_{g_a} + W_b/T_{g_b}$$

(T_g : 成分a、bよりなる共重合体のガラス転移温度、 T_{g_a} : 成分a単独のガラス転移温度、 W_a : 成分aの重量分率、 T_{g_b} : 成分b単独のガラス転移温度、 W_b : 成分bの重量分率)

第1層共重合体の重合は、第2層以降の組成に影響しないように重合転化率が97%以上、さらには98%以上、とくに99%以上まで重合されるのが好ましい。

【0025】前記多層構造グラフト共重合体(A)の第2層としては、アルキル基の炭素数が1~12のアクリル酸アルキルエステル60~100%、好ましくは70~90%、芳香族炭化水素40~0%、好ましくは30~10%およびこれら単量体成分100%に対してグラフト結合性単量体0.01~5%、好ましくは0.01~3%および架橋性単量体0~5%、好ましくは0~3%からなり、これらのみで重合せしめるとガラス転移温度が0℃以下、好ましくは-100~0℃であるゴム状重合体を使用される。2層構造ゴム状重合体の第2層としてガラス転移温度が0℃以下のゴム状の共重合体を使用するため、前述の半ゴム状の第1層共重合体を内包した上で、2層構造ゴム状重合体のゴム状重合体としての特性を充分発現させることが可能となる。

【0026】前記組成範囲を外れたばあい、混合されるメタクリル樹脂との屈折率の差が大きくなり透明性が低下したり、あるいは、第2層単量体成分②単独のガラス

転移温度が0℃をこえるようになり、2層構造ゴム状重合体のゴムの性質が損われ、衝撃性が低下するため好ましくない。

【0027】前記アルキル基の炭素数が1~12のアクリル酸アルキルエステルの代表例としては、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどが、芳香族炭化水素の代表例としては、スチレン、 α -メチルスチレンなどがあげられる。

【0028】さらに、前記多層構造グラフト共重合体(A)の第3層としては、アルキル基の炭素数が1~4のメタクリル酸アルキルエステル70~100%、好ましくは80~100%、さらに好ましくは85~100%、アルキル基の炭素数が1~12のアクリル酸アルキルエステル30~0%、好ましくは20~0%、さらに好ましくは15~0%およびこれらと共重合可能な単量体0~20%、好ましくは0~15%からなり、これらのみで重合せしめるとガラス転移温度が40℃以上、好ましくは50~150℃である硬質重合体を使用される。

【0029】前記組成の範囲およびガラス転移温度が前記範囲を外れたばあいには、耐衝撃性、加工性および酸析などを行うことによりえられるグラフト共重合体のパウダー特性が低下し、好ましくない。

【0030】前記アルキル基の炭素数が1~4であるメタクリル酸アルキルエステルの代表例としてメタクリル酸メチル、アルキル基の炭素数が1~12であるアクリル酸アルキルエステルの代表例として、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチルなどがあげられる。また、共重合可能な単量体として、スチレン、アクリロニトリル、メタクリル酸、アクリル酸などが代表例としてあげられる。

【0031】また、必要であれば前記第3層の形成時にグラフト結合性単量体、架橋性単量体、メルカプタンなどの分子量調節剤などを併用してもよい。

【0032】多層構造グラフト共重合体(A)の第3層の重合は、第2層単量体成分②の重合転化率が75~94%、好ましくは80~92%に達したときに、未反応の第2層単量体成分②の存在下に、グラフト単量体成分③の連続添加を開始し、重合せしめられる。

【0033】本発明において重合転化率は、通常広くこの分野で行なわれているように、残存モノマー量および固形分濃度などを測定することにより算出される。

【0034】前記グラフト単量体成分③添加時の第2層単量体成分②の重合転化率が75%未満のばあいには、2層構造ゴム状重合体の2層構造が不完全となり、ゴムの性質が損われ、耐衝撃性が低下すると同時にえられた多層構造グラフト共重合体を塩析または酸析してえられるパウダーの状態(パウダー特性)が低下し、好ましくない。また、94%をこえるばあいには、重合転化率を低く抑えることによる加工性および耐衝撃性改良効果が不充分となり、好ましくない。グラフト単量体成分の連続添

加は好ましくは1時間あたり3～40部、さらに好ましくは5～30部の割合で行なわれ、重合は、グラフト重合終了時の重合転化率が、各単量体成分の合計量100部に対して97%以上、好ましくは98%以上、さらに好ましくは99%以上になるまで行なわれる。

【0035】このようにして重合を行なうことにより、第1層、第2層からなる2層構造ゴム状重合体の優れた特性をいかした上で、第2層と第3層（グラフト層）との接着性がよくなり、耐衝撃性および加工性、とくに溶融時の流動性を大幅に改良しうる。また、これら物性と同時に、グラフト共重合の重合時間短縮につながり、グラフト共重合体製造時の生産性も改良される。

【0036】前記多層構造グラフト共重合体(A)における第1層～第3層の割合は、合計量が100部となるように、第1層となる第1層単量体成分①3～40部、好ましくは3～30部、第2層となる第2層単量体成分②20～80部、好ましくは30～80部および第3層となるグラフト単量体成分③15～50部、好ましくは15～45部である。前記第1層単量体成分①の割合が3部未満のばあいには、第1層および第2層からなるゴム状重合体を2層にする効果がみられず、光沢、透明性が低下し、また、40部をこえるばあいにはゴム状重合体のゴムの性質が損われ、耐衝撃性が低下するため好ましくない。また、前記第2層単量体成分②の割合が20部未満のばあいには耐衝撃性が低下し、また、80部をこえるばあいにはえられる多層構造グラフト共重合体のパウダー特性が低下し、好ましくない。さらに、前記グラフト単量体成分③の割合が15部未満のばあいにはパウダー特性が低下し、50部をこえるばあいには耐衝撃性が低下する。

【0037】本発明に用いられる多層構造グラフト共重合体(A)は、通常の乳化重合法により製造される。グラフト共重合体の粒子径は1000～5000Åであるのが光沢、透明性、耐衝撃性などの点から好ましく、1000～4500Å＊

＊であるのがさらに好ましい。

【0038】このようにしてえられた多層構造グラフト共重合体ラテックスは噴霧乾燥あるいは塩析または酸析を行ない、濾過洗浄後乾燥せしめられ、多層構造グラフト共重合体(A)がえられる。凝固時に通常加えられる老化防止剤や紫外線吸収剤などを加えてもよい。

【0039】本発明で使用されるメタクリル樹脂(B)は、アルキル基の炭素数が1～4のメタクリル酸アルキルエステル70～100%、これと共重合可能な単量体30～0%からなるメタクリル樹脂である。

【0040】前記アルキル基の炭素数が1～4のメタクリル酸アルキルエステルとしては、メタクリル酸メチルが代表例としてあげられる。また、共重合可能な単量体としては、アルキル基の炭素数が1～12であるアクリル酸アルキルエステル、芳香族炭化水素などがあげられ、代表例としてアクリル酸エチル、スチレンなどがあげられる。

【0041】本発明においては、多層構造グラフト共重合体(A)とメタクリル樹脂(B)とを混合することにより、本発明の組成物がえられる。多層構造グラフト共重合体(A)とメタクリル樹脂(B)との混合割合は用途により異なるが、多層構造グラフト共重合体(A)1～70%、好ましくは5～60%に対して、メタクリル樹脂99～30%、好ましくは95～40%である。

【0042】本発明の組成物を調製する際の混合方法についてはとくに限定はなく、各種の押出混練法、ロール混練法などの公知の方法が使用されうる。

【0043】つぎに具体的な実施例に基づいて本発明の組成物を説明するが、これらはいずれも例示的なものであり、本発明の内容を限定するものではない。

【0044】実施例1

(a) 2層構造ゴム状重合体の製造に使用するシードの製造

	(部)
蒸留水	250
ロジン酸カリウム	0.5
オレイン酸ナトリウム	0.5
デモールN	0.2
ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム(SFS)	0.2
Na ₂ PO ₄ ・12H ₂ O	0.45
EDTA・2Na	0.008
硫酸第一鉄・7水塩	0.002

前記組成の混合物をガラス反応器に仕込み、チッ素気流下で攪拌しながら70℃に昇温し、メタクリル酸メチル50部、アクリル酸n-ブチル40部、スチレン10部、メタクリル酸アリル1.0部からなる第1層単量体成分およびクメンハイドロパーオキサイド0.4部からなる混合物の5%を仕込んで重合させたのち、残りの混合物95%を5時間を要して滴下した。添加終了後3.0時間後重合を行なって重合を完了させた。

【0045】えられた重合体の収率は98%であり、ラテックスの平均粒子径は900Åであった。

【0046】なお、前記デモールNは花王アトラス(株)製のナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物である。

【0047】(b) 2層構造ゴム状重合体およびグラフト共重合体の重合

50 (a) でえられたラテックスをシードとして用い、シー

ド重合を行なった。

* * 【0048】

蒸留水
(a) でえられたラテックス
SFS
EDTA・2Na
硫酸第一鉄・7水塩

(部)
220
7 (固形分)
0.30
0.008
0.002

前記組成の混合物をガラス反応器に仕込み、チッ素気
流下で攪拌しながら70℃に昇温したのち、シードと同一
組成割合のメタクリル酸メチル3.5部、アクリル酸n-ブ
チル2.8部、スチレン0.7部、メタクリル酸アリル0.07
部からなる第1層単量体成分およびクメンハイドロパー
オキサイド0.03部からなる混合物を0.5時間にわたり連
続的に添加した。添加終了後、さらに1時間重合を行な
い、第1層共重合体をえた。平均粒子径は1100Å、転化
率は99%であった。そののち引き続きアクリル酸n-ブチル
44.8部、スチレン11.2部、メタクリル酸アリル0.56部か
らなる第2層単量体成分およびクメンハイドロパーオキ
サイド0.22部からなる混合物を6時間にわたり連続的に
添加した。また、混合物の添加と同時に、0.7部のオレ
イン酸ナトリウムを5%水溶液にしたものを6時間にわ
たり連続的に添加した。添加終了後0.05部のクメンハ
イドロパーオキサイドを追加し、さらに後重合を行ない、
転化率88%まで重合を進めた。この時点で、引き続きメ
タクリル酸メチル28.5部、アクリル酸n-ブチル1.5部か
らなるグラフト単量体成分およびクメンハイドロパーオ
キサイド0.15部、セドデシルメルカプタン0.15部からなる
混合物を2時間にわたって連続的に添加した。添加終了
後0.05部のクメンハイドロパーオキサイドを追加し、さ
らに2時間後重合を行ないグラフト共重合体ラテックス
をえた。転化率は99%、粒子径は2200Åであった。

【0049】えられたグラフト共重合体ラテックスを酸
析し、脱水乾燥することにより、目的とするグラフト共
重合体をえた。えられたグラフト共重合体のパウダー特
性を目視観察した。

【0050】つぎに、メタクリル酸メチル97%およびア

クリル酸エチル3%からなるメタクリル樹脂65%、えら
れたグラフト共重合体35%およびリン系安定剤を前記混
合物に対して1.0%添加したものを、ベント付単軸押出
機(40m/m、L/D=28)を用い、設定温度230℃で押出
し混練し、ペレット化した。えられたペレットは、100
℃で4時間乾燥後、設定温度230℃で射出成形し、100
×150×3(厚さ)(mm)の物性評価用の平板サンプル
をえた。

【0051】えられたサンプルを用いてJIS-K-7105(入
射角60°)による光沢度を、ASTM D1003による光線透
過率および曇価を、ASTM D 3029-GB、錘り1.8kgによる
ガードナーインパクトを測定した。また、えられたペ
レットを100℃で4時間乾燥後、ASTM D 1238-1によるメ
ルトインデックスを測定した。結果を表1に示す。

【0052】なお、表1中のMMAはメタクリル酸メチ
ル、BAはアクリル酸ブチル、Stはスチレン、ATMAはメ
タクリル酸アリル、BDMAは1,4-ブタンジオールジメタクリ
レートを示し、パウダー特性における○は工業的に製造
可能、×は工業的に製造不可能を示す。

【0053】実施例2～3および比較例1～8

使用する単量体、グラフト結合剤、架橋剤の種類、量、
第2層単量体成分②の転化率を表1のように変化させた
他は、実施例1と同様にして多層構造グラフト共重合体
(A)をえた。実施例1と同様にしてパウダー特性を評価
した。また、実施例1と同様にして光沢度、光線透過
率、曇価、ガードナーインパクト、メルトインデックス
を測定した。結果を表1に示す。

【0054】

【表1】

10

20

30

表 1

実施例番号	多層構造グラフト共重合体										評価				結果					
	2層構造ゴム状重合体										全光線透過率 (%)	曇り (%)		光沢度 (%)	ガーダー・インデックス (kg・cm)	パウダー特性				
	第1層単量体成分① (%)																			
	第2層単量体成分② (%)																			
	②の転化率 (%)																			
	グラフト単量体成分③ (%)																			
MMA	BA	St	AA	MA	BDMA	BA	St	AA	MA	MMA	BA									
1	50	40	10	1.0	1.0	—	80	20	1.0	1.0	88	95	5	93	91.0	1.7	4.2	75	1.7	○
2	50	40	10	1.0	1.0	—	80	20	1.0	1.0	92	95	5	93	91.1	1.6	4.1	70	1.6	○
3	50	40	10	1.0	1.0	—	80	20	1.0	1.0	80	95	5	93	91.1	1.6	4.1	70	2.0	○
比較例1	—	80	20	1.0	1.0	—	80	20	1.0	1.0	88	95	5	85	89.0	3.1	9.2	60	1.6	○
" 2	95	5	—	1.0	1.0	—	80	20	1.0	1.0	88	95	5	93	91.0	1.7	4.2	40	1.6	○
" 3	50	40	10	—	—	1.0	80	20	1.0	1.0	88	95	5	89	90.5	2.1	6.1	50	1.6	○
" 4	50	40	10	1.0	1.0	—	80	20	1.0	1.0	98	95	5	93	91.1	1.6	4.1	50	1.0	○
" 5	50	40	10	1.0	1.0	—	80	20	1.0	1.0	70	95	5	89	90.5	2.1	6.1	40	2.0	×
" 6	—	80	20	1.0	1.0	—	80	20	1.0	1.0	98	95	5	85	89.0	3.1	9.2	50	1.0	○
" 7	95	5	—	1.0	1.0	—	80	20	1.0	1.0	98	95	5	93	91.0	1.7	4.2	30	1.0	○
" 8	50	40	10	—	—	1.0	80	20	1.0	1.0	98	95	5	89	90.5	2.1	6.1	40	1.0	○

【0055】表1の結果から、本発明に用いる多層構造グラフト共重合体(A)を、メタクリル樹脂に混合することにより、光沢、透明性、耐衝撃性および加工性のすべてにおいて優れたメタクリル樹脂組成物がえられることがわかる(実施例1~3)。

【0056】一方、本発明に用いる特定の2層構造ゴム状重合体を使用しないばあい、光沢や透明性が低下し、耐衝撃性も不十分であり(比較例1~3)、また、特定

の2層構造ゴム状重合体を使用しても、第2層単量体成分の転化率が本発明の範囲を外れたばあい、十分な加工性、耐衝撃性、パウダー特定などがえられないことがわかる(比較例4~5)。さらに、従来のゴム状重合体に従来のグラフト重合を行なったグラフト共重合体を用いたばあい、十分な光沢、透明性、耐衝撃性、加工性がえられないことがわかる(比較例6~8)。

【0057】

【発明の効果】本発明のメタクリル樹脂組成物を使用すると、加工性に優れ、耐候性、光沢、透明性および耐衝

撃性のすべてに優れた成形品がえられる。